

Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-W系における金属間化合物の存在 範囲及び時効析出に関する研究

著者	劉 世 程
号	915
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/11864

氏 名	Liu 劉	Shi 世	Cheng 程
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 62 年 7 月 8 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項		
最 終 学 歴	昭和 56 年 12 月 大連鉄道学院金属材料専攻修士課程修了		
学 位 論 文 題 目	Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-W系における金属間化合物 の存在範囲及び時効析出に関する研究		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西澤 泰二 東北大学教授 須藤 一 東北大学教授 木村 宏		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

Mo, W, Crを主要な添加元素とする耐熱鋼やステンレス鋼の時効において μ 相(菱面体晶), Laves相(六方晶), χ 相(複雑立方晶)と σ 相(正方晶)が析出することはよく知られている。また, 近年, R相(菱面体晶)の析出に関するいくつかの報告もある。この5種の金属間化合物の全部あるいは一部分はFe-Cr-Mo, Fe-Cr-W系にも存在するので, これらの合金系における金属間化合物の存在する温度範囲と組成範囲又は時効析出過程を究明することは重要である。これについては既に数多くの研究がなされているが, 状態図と時効析出のいずれに関してもまだ確定されていない点がある。本研究はFe-Cr-Mo, Fe-Cr-W合金系における金属間化合物の存在範囲と時効析出過程を究明することを目的に行ったものである。

第 2 章 Fe-Cr-Mo 系における金属間化合物の存在範囲

本章では, Fe-Cr-Mo系においてR相が存在する組成と温度範囲, χ 相の存在する温度範囲の上限及びLaves相の存在する組成範囲について調べ, 次の結果が得られた。

(1) 1523 Kにおいて, R相はFe-Mo 2元系からFe-Cr-Mo 3元系に張り出し, Cr含有量が10%前後までである。1473 K以下の温度で, R相はFe-Cr-Mo 3元系のみが存在し, 安定存在する下限温度は1200 K前後である。これより, Fe-Cr-Mo系には σ 相, R相, μ 相, χ 相とLaves相

の5種の金属間化合物が存在することを明らかにした。

(2) χ 相は1453 K以下の温度領域では安定であるが、それ以上の温度範囲では α 相, R相, σ 相に分解する。1453 K以上の温度範囲において σ 相は従来考えられていた組成範囲より広い範囲にわたって存在する。

(3) 1123 Kで, (Laves+ α) 2相領域は約6% Crまで広がり, Laves相へのCrの固溶度も5%前後である。また, この温度で, Fe隅における3相平衡相は(α +Laves+ χ)である。

(4) 以上の結果を従来の結果と合わせて, 高温領域(1523 K)と低温領域(1123 K)におけるFe-Cr-Mo系の等温断面図を新たに提出した(図1)。

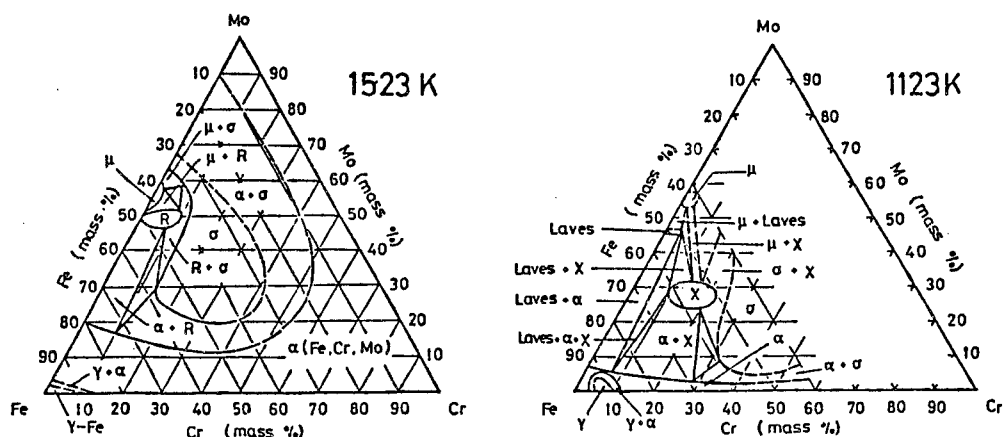


図1 Fe-Cr-Mo系の等温断面図

第3章 Fe-Mo及びFe-Cr-Mo合金の時効析出過程

Fe-Mo合金の時効析出に関する研究報告にはいくつかの不明点が残され, Fe-16 Mo合金の1073 Kの時効初期に析出した相は何かはその1例である。Fe-Cr-Mo合金の900 Kの時効においてN相の析出することが報告されたが, N相の結晶構造はまだ不明のままである。一方, Cr, Moを含む実用鋼の時効中のR相の析出に関する報告がある。このR相はFe-Cr-Mo合金にも存在すると予想されたが, 高温領域における安定R相とはどう関連するかは問題である。これらの疑問点を究明するために, 本章では種々の方法を併用し, Fe-Mo, Fe-Cr-Mo合金の時効析出挙動を調べ, その結果, これらの合金の時効析出過程を解明する重要な一環となる準安定R相が析出することを見出した。準安定R相の時効析出挙動又はこれに基づくFe-Mo, Fe-Cr-Mo合金の時効析出過程について次の結果が得られた。

(1) X線回折結果より, Fe-Mo, Fe-Cr-Mo合金の時効において, 準安定R相が時効の初期段階に析出し, 次いで安定相の μ 相, Laves相, χ 相と σ 相のいずれかに遷移することが判った(図2)。準安定R相が析出する温度範囲はFe-27 Mo合金に対しては1453 K以下, Fe-10 Mo-40 Cr合金に対しては953 K以下の温度領域である。時効温度の低下につれて, 準安定R相が析出する合金の組成範囲は低Mo, 高Cr濃度側へ広がっている。

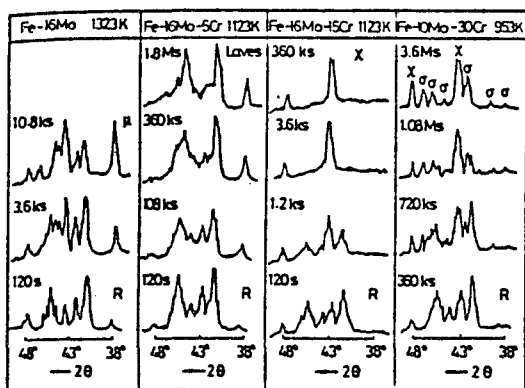


図2 Fe-Cr-Mo合金の時効において、時効時間に伴う析出物のX線回折パターンの変化

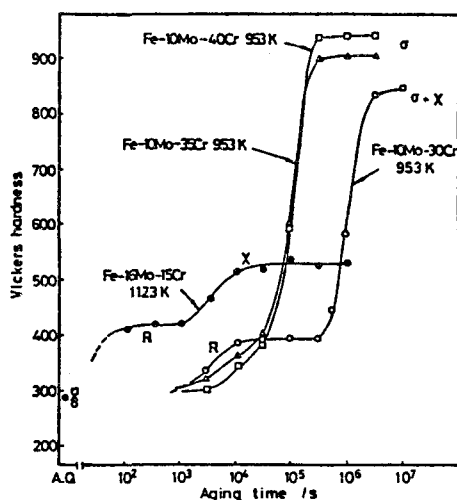


図3 Fe-Cr-Mo合金の時効硬化曲線

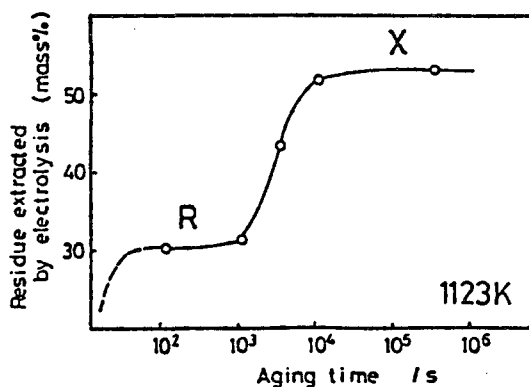


図4 Fe-16Mo-15Cr合金における準安定R相→χ相の変態に伴う析出物量の変化

(2) Fe-Mo合金に析出した準安定R相中のMo含有量は約48%で、Fe-Mo系における安定R相のそれと全く同じである。Crを添加する合金に析出した準安定R相中のMo含有量は少々減少したとみられ、Fe-10Mo-30Cr合金に対しては約40%となった。準安定R相中のCr含有量はα相のそれより低いと見られたが、Cr/Fe比に関しては明瞭な差が認められなかった。

(3) 透過電顕によりFe-16Mo-15Cr合金の1123 Kの時効において準安定R相→χ相の遷移に伴う組織変化を観察し、その結果、準安定R相は時効初期に棒状の形を呈して析出すること、χ相は時効後期に塊状の形を呈して準安定R相に隣接して析出することが判った。これはχ相が準安定R相からin situ反応により析出する可能性を示唆している。

(4) Fe-16Mo-15Cr合金における準安定R相の析出(888-949 K)及び準安定R相→χ相の相変態(1051-1135 K)に伴う電気抵抗変化を測定し、それより求めた準安定R相とχ相の析出に要する活性化エネルギーはそれぞれ280 kJ/molと400 kJ/molである。

(5) 準安定R相とα相の間には、(140)R// (110)α, [001]R//[111]αの結晶方位関係がある。この結晶方位関係を従うR相格子中の原子とα相格子中の原子間の適合性が良いことから、準安定R相の析出に生ずるエネルギーが小さく、準安定R相が析出しやすいと考えられる。

(6) 時効初期において準安定R相の析出により急激な硬化が起こるが、Fe-16Mo-15Cr及びFe-10Mo-(30-40)Cr合金の時効後期においてはχ相あるいはσ相の生成に伴う二次硬化が現れ(図3)、これはχ相とσ相の容積率が準安定R相のそれより大きいことに起因すると判明した。図4はFe-16Mo-15Cr合金の1123

Kの時効において、準安定R相→ χ 相の相変態に伴う析出物の量の変化を示すものである。

(7) 以上の結果をまとめ、Fe-Mo合金の時効析出過程について図5(a)、Fe-Cr-Mo合金に析出した準安定R相の組成域については図5(b)に示す結果を得た。また、R相が確認された合金の組成も図5(b)に示した。合金組成、時効処理条件とX線回折結果より、前述したFe-16Mo合金の1073Kの時効初期に析出した相もFe-Cr-Mo合金の900Kの時効に析出したN相も準安定R相と判断した。また、この結果は上述の実用鋼中の時効析出挙動の解明にも役立つと思われる。

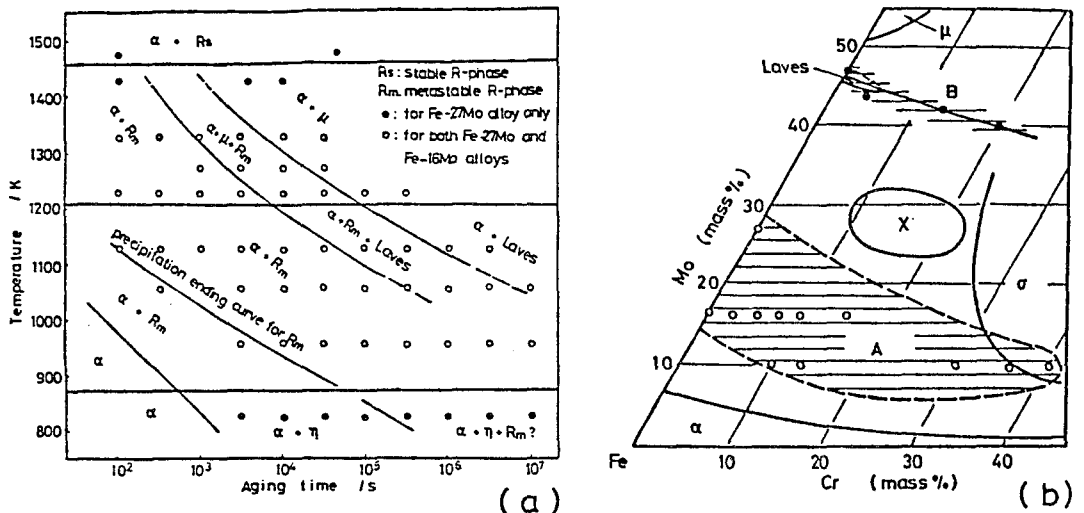


図5 (a) Fe-Mo合金の時効析出過程；(b) Fe-Cr-Mo合金における準安定R相の組成範囲B及びR相が確認された合金の組成範囲A

第4章 Fe-Cr-W系における金属間化合物の存在範囲及び時効析出

従来のFe-Cr-W合金に関する研究はFe-Cr-Mo合金と比べて調べたものが多く、また、両者はいくつかの点で似ていることも判った。第2章と第3章で、Fe-Cr-Mo合金に関するいくつかの新しい知見が得られたので、Fe-Cr-W合金についても新たな検討が必要と思われる。本章はこれについて検討した結果、Fe-Cr-W合金においてもよく似た現象が見られ、詳細は次の通りである。

(1) Fe-Cr-W系における χ 相は1573Kと1623Kの間の温度から生成し、1523Kにおいてのおよその組成はFe-46%W-19%Cr(図6)であり、従来の結果と比べ、W含有量は約2倍ほど多いが、Cr含有量は半分しかない。

(2) 1523Kにおいて、Fe-Cr-W系の σ 相組成範囲は従来提唱された結果より広く、低Cr(28%まで)、低W(27%まで)側へ広がっている(図6)。

(3) 1173Kで、Fe隅において、(α +Laves+ χ)が共存することが確認された。

(4) Fe-(15-16)W-(10-34)Cr合金を823-1173Kで時効する時、初期段階には菱面体晶構造のR相が遷移相として析出し、その後、時効の進行につれて、合金の組成によりそれぞれより安

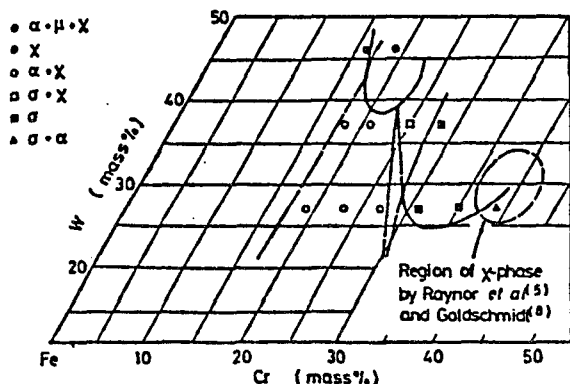


図6 Fe-Cr-W合金の1523Kでの χ 相と σ 相の組成範囲

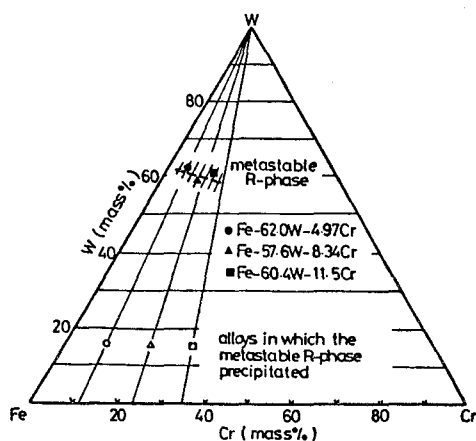


図7 Fe-Cr-W系における準安定R相の組成範囲

定状態のLaves相， χ 相と σ 相に変態する。準安定R相はW含有量が約60%であり（図7），母相 α 相とは $(\bar{1}40)R // (\bar{1}\bar{1}0)\alpha$ ， $[001]R // [1\bar{1}1]\alpha$ の結晶方位関係を持つ。

(5) 時効初期において準安定R相の析出に伴って硬度の上昇が見られたが，Fe-15W-(30-34)Cr合金の時効後期において， σ 相の生成に伴う二次硬化が認められた（図8）。

第5章 総括

本章は第2章から第4章までに得られた結果についてまとめたものである。さらに，これらの結果は，

Mo，W，Crを含む各種の実用鋼の時効析出挙動を説明する際にもその基礎となる知見を与えることも予想された。

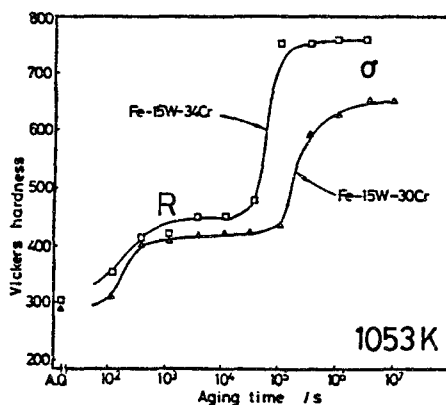


図8 Fe-Cr-W合金の時効硬化曲線

審 査 結 果 の 要 旨

Fe-Cr-Mo ならびに Fe-Cr-W 3 元系は、体心立方晶の耐食・耐熱合金の基本系である。この種の合金は面心立方晶の Ni 基合金よりも高温強度は概して劣るが、応力腐食割れや孔食には優れた耐久性を示し、また、中性子照射によるスエリングがほとんど起らないなどの特性が近年見出され、核融合炉用材料として改良が進められている。しかしながら、組織変化が極めて複雑で、不明の点が多いので、組織学的な立場からの詳しい検討が望まれていた。

本論文は、Fe-Cr-Mo、Fe-Cr-W 系合金中に析出する金属間化合物の種類と、それらの出現領域、ならびに時効に伴う析出相の遷移過程を、X 線解析や電顕観察等によって詳細に究明した成果をまとめたもので、全編 5 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、Fe-Cr-Mo 3 元系合金を 1100 K 以上の温度で平衡化した場合に出現する金属間化合物が、 σ 相 (正方晶)、R 相 (菱面体晶)、 μ 相 (A_7B_6 型菱面体晶)、 χ 相 (複雑な立方晶) ならびに Laves 相 (A_2B 型六方晶) の 5 種類であることを確認している。また、 σ 相と R 相は液相から晶出するが、他の 3 相は固相反応によって生成することなどを明らかにしている。

第 3 章では、Fe-Mo 2 元系と Fe-Cr-Mo 3 元系の合金を 800～1500 K の各温度で時効処理した際の析出相の変遷を追究した結果を述べている。時効の初期には、広い組成範囲に涉って R 相が出現し、R 相とマトリックスの α 相との間には $(140)_R // (110)_\alpha$ 、 $[001]_R // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ の結晶方位関係が成立する。これをさらに時効すると、R 相が消失して μ 相、Laves 相、 χ 相、 σ 相のいずれかに遷移し、それに伴って著しい 2 次硬化が起こることなど、実用材料の開発にとって重要な基礎事項を見出している。

第 4 章では、Fe-Cr-W 3 元系合金中に出現する金属間化合物相についての研究成果を示している。金属間化合物は Fe-Cr-Mo 系の場合と同様に、 σ 相、R 相、 μ 相、 χ 相、Laves 相の 5 種類である。各相の析出挙動にも類似点が見られ、初期析出相の R 相が時効に伴って他の 4 相のいずれかに遷移することなどを確認している。

第 5 章は結論であって、得られた成果を総括している。

以上要するに本論文は、従来不明のまま残されていた Fe-Cr-Mo、Fe-Cr-W 系合金中の金属間化合物の実態を組織学的な手法によって丹念に追究し、新型の耐食・耐熱合金の設計に必要な基礎資料を提示したもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。